

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Dezember 2004 (02.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/104078 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08J 9/14**, C08G 18/10, 18/71 (74) **Anwälte: FRITZ, Helmut** usw.; Wacker-Chemie GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 Deutschland (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005156 (81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Mai 2004 (13.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 103 23 206.0 22. Mai 2003 (22.05.2003) DE (84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH** [DE/DE]; Zielstattstrasse 20, 81379 München (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **STANJEK, Volker** [DE/DE]; Hofbrunnstrasse 21, 81479 München (DE). **LOTTNER, Willibald** [DE/DE]; Willi-Mauthe-Weg 10, 84489 Weilheim (DE). **WEIDNER, Richard** [DE/DE]; Reiserstrasse 12, 84489 Burghausen (DE). **KNEZEVIC, Christine** [DE/DE]; Ebermayerstrasse 20, 81369 München (DE). **SCHAUER, Felicitas** [DE/DE]; Glonnerstrasse 2A, 85667 Oberpframmern (DE).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** FOAMING MIXTURES

(54) **Bezeichnung:** SCHÄUMBARE MISCHUNGEN

(57) **Abstract:** The invention relates to foaming mixtures (M), comprising A) isocyanate-free prepolymers (A) with alkoxy silane end groups which have silane end groups of the general formula [2]: $-\text{SiR}^3_z(\text{OR}^4)_{3-z}$, in which R^3 = an alkyl, cycloalkyl, alkenyl or aryl group with 1-10 carbon atoms, R^4 = an alkyl group with 1-2 carbon atoms or a ?-oxaalkyl-alkyl group with a total of 2-10 carbon atoms and $z = 0$ or 1, (B) propellants and (C) solvents with a boiling point of at least 30 °C.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung sind schäumbare Mischungen (M), enthaltend: A) isocyanatfreie, alkoxy silan-terminierte Prepolymere (A) welche über Silanterminierungen der allgemeinen Formel [2]: $-\text{SiR}^3_z(\text{OR}^4)_{3-z}$ verfügen, in der R^3 einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen, R^4 einen Alkylrest mit 1-2 Kohlenstoffatomen oder einen ω -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen und z die Werte 0 oder 1 bedeuten, (B) Treibmittel und (C) Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von mindestens 30 °C.



WO 2004/104078 A1

Schäumbare Mischungen

Die Erfindung betrifft schäumbare Mischungen und Druckbehälter, enthaltend die schäumbaren Mischungen.

5

Spraybare Montageschäume dienen zum Ausfüllen von Hohlräumen vor allem im Baubereich. Hier werden sie u.a. zum Abdichten von Fugen, z.B. bei Fenstern und Türen eingesetzt, wobei sie als ausgezeichnete isolierende Materialien zu einer guten
10 Wärmedämmung führen. Weitere Anwendungen sind beispielsweise die Isolierung von Rohrleitungen oder das Ausschäumen von Hohlräumen in technischen Geräten.

Bei sämtlichen herkömmlichen Montageschäumen handelt es sich um
15 sogenannte Polyurethanschäume (PU-Schäume), die im unvernetzten Zustand aus Prepolymeren bestehen, welche über eine hohe Konzentration an freien Isocyanatgruppen verfügen. Diese Isocyanatgruppen sind in der Lage, mit geeigneten Reaktionspartnern bereits bei Raumtemperatur
20 Additionsreaktionen einzugehen, wodurch eine Aushärtung des Sprayschaumes nach dem Auftrag erreicht wird. Die Schaumstruktur wird dabei durch das Einmengen eines leichtflüchtigen Treibmittels in das noch unvernetzte Rohmaterial und/oder durch Kohlendioxid erzeugt, wobei
25 letzteres durch eine Reaktion von Isocyanaten mit Wasser gebildet wird. Das Ausbringen des Schaumes geschieht in der Regel aus Druckdosen durch den Eigendruck des Treibmittels.

Als Reaktionspartner für die Isocyanate dienen Alkohole mit
30 zwei oder mehr OH-Gruppen - vor allem verzweigte und unverzweigte Polyole - oder aber Wasser. Letzteres reagiert mit Isocyanaten unter der bereits erwähnten Freisetzung von Kohlendioxid zu primären Aminen, die sich dann direkt an eine weitere, noch unverbrauchte Isocyanatgruppe addieren können. Es
35 entstehen Urethan- bzw. Harnstoffeinheiten, die auf Grund ihrer hohen Polarität und ihrer Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen im ausgehärteten Material

teilkristalline Substrukturen ausbilden können und so zu Schäumen mit hoher Härte, Druck- und Reißfestigkeit führen.

Als Treibmittel werden meist Gase verwendet, die bereits bei
5 relativ geringem Druck kondensierbar sind und somit der
Prepolymermischung in flüssigem Zustand beigemischt werden
können, ohne daß die Spraydosen übermäßig hohen Drücken
ausgesetzt werden müssen. Des weiteren können die
Prepolymerabmischungen weitere Additive enthalten, wie z.B.
10 Schaumstabilisatoren, Emulgatoren, Flammenschutzmittel,
Weichmacher und Katalysatoren. Bei den letzteren handelt es
sich meist um organische Zinn(IV)-Verbindungen oder tertiäre
Amine. Geeignet sind aber beispielsweise auch Eisen(III)-
Komplexe.

15 PU-Sprayschäume werden sowohl als sogenannte einkomponentige
(1K-) als auch als zweikomponentige (2K-) Schäume hergestellt.
Die 1K-Schäume härten dabei ausschließlich durch den Kontakt
der isocyanathaltigen Prepolymermischung mit der
20 Luftfeuchtigkeit aus. Durch das bei den 1K-Schäumen während der
Härtungsreaktion freigesetzte Kohlendioxid kann zudem die
Schaumbildung unterstützt werden. 2K-Schäume enthalten eine
Isocyanat- und eine Polyol-Komponente, die direkt vor dem
Verschäumen gut miteinander vermischt werden müssen und durch
25 die Reaktion des Polyols mit den Isocyanaten aushärten. Vorteil
der 2K-Systeme ist eine extrem kurze Aushärtdauer von z.T. nur
wenigen Minuten bis zu einer vollständigen Härtung. Sie
besitzen jedoch den Nachteil, daß sie eine kompliziertere
Druckdose mit zwei Kammern benötigen und zudem in der
30 Handhabung deutlich weniger komfortabel sind als die 1K-
Systeme.

Die ausgehärteten PU-Schäume zeichnen sich vor allem durch ihre
ausgezeichneten mechanischen und wärmedämmenden Eigenschaften
35 aus. Des weiteren besitzen sie eine sehr gute Haftung auf den
meisten Untergründen und sind unter trockenen und UV-
geschützten Bedingungen von nahezu beliebiger Beständigkeit.
Weitere Vorteile liegen in der toxikologischen Unbedenklichkeit

der ausgehärteten Schäume ab dem Zeitpunkt, an dem sämtliche Isocyanateinheiten quantitativ abreagiert sind, sowie in ihrer zügigen Aushärtung und ihrer leichten Handhabbarkeit. Auf Grund dieser Eigenschaften haben sich PU-Schäume in der Praxis sehr
5 bewährt.

Allerdings besitzen die PU-Sprayschäume den kritischen Nachteil, daß die Isocyanatgruppen auf Grund ihrer hohen Reaktivität auch ausgesprochen reizende und toxische Wirkungen
10 entfalten können. Auch stehen die Amine, die sich durch eine Reaktion von monomeren Diisocyanaten mit einem Überschuß an Wasser bilden können, in vielen Fällen im Verdacht, krebserregend zu sein. Derartige monomere Diisocyanate sind in
15 den meisten Sprayschaumabmischungen neben den isocyanatterminierten Prepolymeren ebenfalls enthalten. Daher sind die unvernetzten Sprayschaummassen bis zur vollständigen Aushärtung toxikologisch nicht unbedenklich. Kritisch ist hier neben dem direkten Kontakt der Prepolymermischung mit der Haut vor allem auch eine mögliche Aerosolbildung während des
20 Aufbringen des Schaumes oder das Verdampfen von niedermolekularen Bestandteilen, z.B. von monomeren Isocyanaten. Dadurch besteht die Gefahr, daß toxikologisch bedenkliche Verbindungen über die Atemluft aufgenommen werden. Zudem besitzen Isocyanate ein erhebliches allergenes Potential
25 und können u.a. Asthmanfälle auslösen. Verschärft werden diese Risiken noch durch die Tatsache, daß die PU-Sprayschäume oftmals nicht von geschulten und geübten Anwendern sondern von Bastlern und Heimwerkern verwendet werden, so daß eine sachgerechte Handhabung nicht immer vorausgesetzt werden kann.

30 Als Folge des von herkömmlichen PU-Schäumen ausgehenden Gefährdungspotentials und der damit verbundenen Kennzeichnungspflicht hat sich zusätzlich auch noch das Problem einer stark sinkenden Akzeptanz der entsprechenden Produkte
35 beim Anwender ergeben. Zudem gelten ganz oder teilweise entleerte Spraydosen als Sondermüll und müssen entsprechend gekennzeichnet und in einigen Ländern wie z.B. Deutschland

sogar mittels eines kostenintensiven Recyclingsystems einer Wiederverwertung zugänglich gemacht werden.

Um diese Nachteile zu überwinden, wurden u.a. in DE-A-43 03 848
5 bereits Prepolymere für Sprayschäume beschrieben, die keine
bzw. nur geringe Konzentrationen an monomeren Isocyanaten
enthalten. Nachteilig an solchen Systemen ist jedoch die
Tatsache, daß die Prepolymere noch immer über Isocyanatgruppen
verfügen, so daß derartige PU-Sprayschäume unter
10 toxikologischen Gesichtspunkten zwar als günstiger als
herkömmliche Schäume, nicht aber als unbedenklich zu bezeichnen
sind. Auch werden die Akzeptanz- und Abfallprobleme durch
derartige Schaumsysteme nicht gelöst.

15 Es wäre daher wünschenswert, wenn zur Herstellung von
Sprayschäumen Prepolymere zur Verfügung stehen würden, die
nicht über Isocyanatgruppen vernetzen und somit toxikologisch
unbedenklich sind. Allerdings sollten sich auch mit diesen
Prepolymermischungen Sprayschäume herstellen lassen, die im
20 ausgehärteten Zustand ähnlich gute Eigenschaften und vor allem
eine vergleichbare Härte aufweisen wie herkömmliche
isocyanathaltige PU-Schäume. Außerdem müssen auch
einkomponentige Sprayschaumsysteme möglich sein, die
ausschließlich über den Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit
25 aushärten. Dabei sollten sie eine vergleichbar problemlose
Handhabbarkeit und Verarbeitbarkeit inklusive einer hohen
Härtungsgeschwindigkeit auch bei niedriger
Katalysatorkonzentration aufweisen. Letzteres ist vor allem
deshalb wichtig, da die in der Regel als Katalysatoren
30 eingesetzten zinnorganischen Verbindungen toxikologisch
ebenfalls bedenklich sind.

In der Literatur sind hier z.B. in US-A-6020389
kondensationsvernetzende Siliconschäume beschrieben, die
35 alkoxy-, acyloxy- oder oximoterminierte Siliconprepolymere
enthalten. Derartige schäumbare Mischungen sind zwar
prinzipiell zur Herstellung von 1K-Schäumen geeignet, die bei
Raumtemperatur nur durch die Luftfeuchtigkeit aushärten.

Allerdings lassen sich derartige Systeme aus rein siliconhaltigen Prepolymeren nur zur Erzeugung von elastischen weichen bis halbharten Schäumen einsetzen. Zur Herstellung von harten Montageschäumen sind sie nicht geeignet.

5

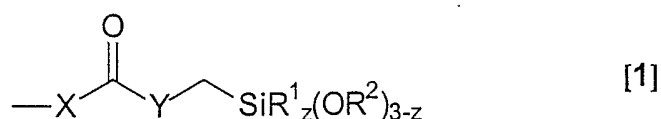
In EP-1098920-A, DE-10108038-A und DE-10108039-A werden Prepolymerabmischungen mit alkoxysilanterminierten Prepolymeren zur Herstellung von harten Sprayschäumen beschrieben. Dabei handelt es sich um Polymere mit einem organischen Rückgrat, das in der Regel eine herkömmliche Polyurethanstruktur besitzt. In 10 EP-1098920-A und DE-10108038-A wird dieses organische Rückgrat durch eine Umsetzung von gängigen Diisocyanaten mit Polyolen gebildet. Dabei wird ein entsprechender Überschuß an Diisocyanaten eingesetzt, so daß isocyanatterminierte 15 Prepolymere erhalten werden. Diese können dann in einem zweiten Reaktionsschritt mit 3-Aminopropyl-trimethoxysilanderivaten zu den gewünschten alkoxysilanterminierten Polyurethanprepolymeren umgesetzt werden. In DE-10108038-A wird den silanterminierten Prepolymeren noch ein spezieller Reaktivverdünner zugegeben. In 20 DE-10108039-A wird ein zweites Verfahren zur Herstellung von alkoxysilanterminierten Prepolymere beschrieben, nach dem diese durch eine Reaktion aus hydroxyfunktionellen Polyolen mit 3-Isocyanatopropyl-trimethoxysilan gebildet werden.

25 Diese alkoxysilanterminierten Prepolymere sowie die gegebenenfalls vorhandenen Reaktivverdünner können unter Einwirkung eines geeigneten Katalysators in Gegenwart von Wasser unter Methanolabspaltung miteinander kondensieren und dadurch aushärten. Das Wasser kann dabei als solches zugesetzt 30 werden oder auch aus einem Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit stammen. Somit lassen sich mit einem solchen System sowohl 1K- als auch 2K-Schäume herstellen.

Die in EP-1098920-A, DE-10108038-A und DE-10108039-A 35 beschriebenen alkoxysilanterminierten Polyurethanprepolymere besitzen jedoch u.a. den Nachteil einer relativ geringen Reaktivität gegenüber der Luftfeuchtigkeit. Deshalb sind hohe

Konzentrationen eines Zinnkatalysators zur ausreichend schnellen Aushärtung erforderlich.

Eine deutliche Verbesserung stellt hier ein in WO 02/066532 beschriebenes System dar. Die hier beschriebenen alkoxy-silan-terminierten Prepolymere zur Herstellung von isocyanatfreien Sprayschäumen enthalten Silan-terminierungen der allgemeinen Formel [1],



10

mit:

X und Y ein Sauerstoffatom, eine N-R'-Gruppe oder ein Schwefelatom,

15 R¹ einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,

R² einen Alkylrest mit 1-2 Kohlenstoffatomen oder einen Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

R' ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen oder eine -CH₂-SiR¹_z(OR²)_{3-z}-Gruppe und,

20

z die Werte 0 oder 1 bedeuten,

mit der Maßgabe, daß mindestens eine der beiden Gruppen X oder Y eine NH-Funktion darstellt.

25

Bei diesen alkoxy-silan-terminierten Prepolymeren sind die vernetzbaren Alkoxy-silylgruppen nur durch einen Methylspacer von einer Urethan- oder Harnstoffeinheit getrennt. Diese Prepolymere sind gegenüber Wasser erstaunlich reaktiv und besitzen somit in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit extrem kurze Klebfreizeiten und können sogar zinnfrei vernetzt werden.

30

Ein weiterer entscheidender Nachteil von silanterminierten Prepolymeren für Sprayschaumanwendungen hingegen konnte in keinem der genannten Patentliteratur-Zitate gelöst werden. So zeigen sämtliche silanvernetzende Schäume des Standes der Technik unter bestimmten Bedingungen eine Rißbildung. Besonders ausgeprägt ist diese Rißbildung, wenn der Schaum in einer Modellfuge nach Fig. 1 verschäumt wird, deren Holzplatten zuvor angefeuchtet worden waren. Diese Rißbildung kann dabei durch die folgende Theorie erklärt werden, die im Rahmen der hier vorgestellten Arbeiten entwickelt wurde: Danach ist die Rißbildung auf die im Stand der Technik eingesetzten polaren Treibmittel zurückzuführen. Denn die Diffusion dieser polaren Treibmittel durch die Schaumlamellen, die ebenfalls aus polarem Material bestehen, verläuft wesentlich schneller als die in umgekehrter Richtung verlaufende Diffusion der unpolaren Luft. In der Folge kann es zum Schrumpfen und schließlich zum Reißen des - erst teilweise gehärteten und damit nicht hinreichend rißfesten - Schaumes kommen. Denn anders als bei herkömmlichen PU-Schäumen wird hier während der Härtung kein Kohlendioxid freigesetzt, welches den Treibmittelschwund kompensieren könnte, bis die Aushärtung des Schaumes abgeschlossen ist.

Zwar läßt sich die Rißbildung vermeiden, wenn als Treibmittel unpolare Treibgase, z.B. leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe wie Propan/Butan-Mischungen, eingesetzt werden. Denn diese unpolaren Treibmittel diffundieren deutlich langsamer durch die Schaumlamellen aus dem Schaum heraus, so daß der Schaum keine Tendenz zum Schrumpfen und zur Rißbildung mehr zeigt. Nachteilig an dieser Maßnahme ist allerdings die Tatsache, daß unpolare Treibmittel wie Propan/Butan unverträglich mit silanterminierten Prepolymeren entsprechend des Standes der Technik sind. Zwar lassen sich auch mit Prepolymeren des Standes der Technik und Propan/Butan schäumbare Emulsionen herstellen, diese sind jedoch nicht lagerstabil und lassen sich nach einer Entmischung nicht mehr verschäumen. Eine Reemulgierung ist dabei auf Grund der hohen Viskosität der silanterminierten Prepolymere des Standes der Technik bei Raumtemperatur ebenfalls nicht möglich.

Daher sind weitere Maßnahmen erforderlich, um Lösungen aus silanterminierten Prepolymeren und Treibmitteln zu erhalten, die sich durch eine hinreichend niedrige Viskosität auszeichnen.

Eine Maßnahme zur Viskositätserniedrigung von Lösungen aus silanterminierten Treibmitteln und unpolaren Treibmitteln besteht in dem Einsatz von Treibmittelmischungen, die neben unpolaren Treibmitteln auch noch einen gewissen Anteil an polaren Treibmitteln enthalten, die eine deutlich bessere Löslichkeit im Prepolymer besitzen. Zu nennen wären hier beispielsweise Dimethylether oder fluorierte Treibmittel wie 1,1,1,2-Tetrafluorethan oder 1,1-Difluorethan. Allerdings ist auch die Wirksamkeit dieser Maßnahme beschränkt, da diese Treibmittel - wie bereits beschrieben - sehr schnell durch die Lamellen des (teil-)gehärteten Schaumes diffundieren können. Somit erhöhen diese Treibmittel in zu hohen Konzentrationen wiederum die Tendenz zum Schrumpfen des Schaumes und zur Rißbildung. Dementsprechend weisen Schäume mit einem zu hohen Gehalt an polaren Treibmitteln bei einer Verschäumung in der Modellfuge gemäß Fig. 1 Risse auf. Zudem sind sämtliche fluorhaltigen Treibgase ob ihrer Wirkung als Treibhausgase kritisch zu sehen und in einigen Ländern wie z.B. Dänemark für Sprayschaumanwendungen bereits verboten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Abmischungen auf Basis isocyanatfreier Prepolymere zu Verfügung zu stellen, die zur Herstellung von Sprayschäumen geeignet sind, welche bei einer Verschäumung rißfrei bleiben und gleichzeitig eine so niedrige Viskosität aufweisen, daß ihre Verschäumung einfach ist.

Gegenstand der Erfindung sind schäumbare Mischungen (M),
enthaltend
(A) isocyanatfreie, alkoxyisilanterminierte Prepolymere (A)
welche über Silanterminierungen der allgemeinen Formel [2],



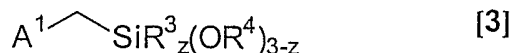
verfügen, in der

- 5 R^3 einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,
 R^4 einen Alkylrest mit 1-2 Kohlenstoffatomen oder einen ω -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen und
 z die Werte 0 oder 1 bedeuten,
- 10 (B) Treibmittel und
 (C) Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von mindestens 30 °C.

Es wurde gefunden, daß sich die Viskosität von Mischungen aus silanterminierten Prepolymeren und Treibmitteln deutlich
 15 erniedrigen läßt, wenn dieser Mischung geringe Mengen an Lösungsmitteln mit einem Siedepunkt über 30 °C zugegeben wird, ohne daß die resultierenden Schäume bei einer Verschäumung in der gegebenenfalls vorher angefeuchteten Modellfuge nach Fig. 1 Risse aufweisen. Die Verschäumung der resultierenden Mischungen
 20 (M) ist ebenso einfach und unproblematisch wie diejenige von herkömmlichen Polyurethanschäumen.

Vorzugsweise sind die Mischungen (M) isocyanatfrei.

25 Bevorzugt sind dabei schäumbare Mischungen (M), enthaltend Prepolymere (A), die über Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel [3]



30

verfügen, wobei

A^1 ein Sauerstoffatom, eine N- R^5 -Gruppe oder ein Schwefelatom,

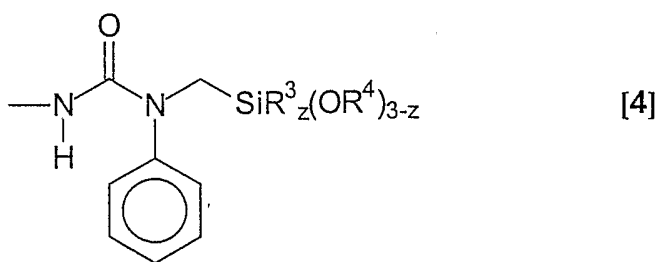
R⁵ ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen oder eine -CH₂-SiR³_z(OR⁴)_{3-z}-Gruppe bedeuten, und

R³, R⁴ und z die bei der allgemeinen Formel [2] angegebenen Bedeutungen aufweisen.

Besonders bevorzugt sind dabei Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel [3], bei denen das Heteroatom A¹ Teil einer Harnstoff- oder Urethaneinheit ist.

Als Reste R³ werden Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppen bevorzugt. Bei den Resten R⁴ handelt es sich bevorzugt um Methylgruppen und als Reste R⁵ werden Wasserstoff, Alkyl- und Alkenylreste mit 1-10 Kohlenstoffatomen, Aspartat-, Cyclohexyl- und Phenylreste bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind schäumbare Mischungen (M), enthaltend Prepolymere (A), die über Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel [4] verfügen



verfügen, wobei R³, R⁴ und z die bei der allgemeinen Formel [2] angegebenen Bedeutungen aufweisen.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführung der Erfindung werden Prepolymer (A) eingesetzt, mit Kettentermini, die zu 50-99 % aus Alkoxysilylgruppen der Formeln 2-4 und zu 1-50 % aus Gruppen der allgemeinen Formel [5] bestehen,

A^2-R^6

[5]

in der

A^2 ein Sauerstoffatom, eine $N-R^7$ -Gruppe oder ein Schwefelatom,

5 R^6 einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Arylalkylrest mit 2-50 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffkette beliebig durch nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome oder $N-R^2$ -Gruppen unterbrochen sein kann, und die Hauptkette von R^6 auch noch
10 durch laterale Alkylgruppen mit 1-10 Kohlenstoffatomen oder Halogenatome substituiert sein kann und

R^7 und R^2 ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen bedeuten.

,15 Bei dem Heteroatom A^2 handelt es sich bevorzugt um ein Sauerstoffatom. Besonders bevorzugt ist dieses Sauerstoffatom Teil einer Urethaneinheit.

Bevorzugt sind die Kettenenden der Prepolymere (A) zu 65-95 %
20 mit Alkoxysilylgruppen und zu 5-35 % mit Gruppen der allgemeinen Formel [5] terminiert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind bei daß bei Herstellung der Prepolymere (A) halogenhaltige
25 Polyole (A11) eingebaut worden. Diese Ausführungsform ist insbesondere für die Herstellung von silanvernetzenden Sprayschäumen mit verbessertem Brandverhalten geeignet.

Als Treibmittel (B) kommen prinzipiell sämtliche für
30 Sprayschaumanwendungen bekannten Treibgase sowie deren Mischungen in Betracht. Bevorzugt besteht das Treibmittel (B) jedoch zu mindestens 30 Vol.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Vol.-% aus Kohlenwasserstoffen. Diese in dem Treibmittel (B) verwendeten Kohlenwasserstoffe besitzen
35 bevorzugt 1-4 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 3-4 Kohlenstoffatome. Als weitere typische Treibmittelkomponente

werden der Treibgasmischung (B) bevorzugt 0,1-20 %, besonders bevorzugt 1-10 %, Dimethylether zugesetzt. Aber auch sämtliche weiteren bekannten Treibgase können den bevorzugten Treibmittelmischungen (B) als zusätzliche Komponenten zugesetzt werden. Hier können prinzipiell auch sämtliche fluorierten Treibmittel wie 1,1,1,2-Tetrafluoroethan, 1,1-Difluoroethan, 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropan verwendet werden.

Besonders bevorzugt sind Treibmittelmischungen(B), die ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen - vorzugsweise Propan/Butan-Mischungen - und Dimethylether bestehen. Der Dimethylethergehalt liegt dabei bevorzugt bei 0-20 Vol.-%, besonders bevorzugt bei 1-15 Vol.-%.

Als Lösungsmittel (C) kommen prinzipiell sämtliche Lösungsmittel sowie Lösungsmittelmischungen mit einem Siedepunkt von mindestens 30 °C in Betracht. Bevorzugt werden dabei Lösungsmittel (C) mit einem Siedepunkt von 40-200 °C, wobei Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von 60-150 °C besonders bevorzugt werden. Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Lösungsmittel eingesetzt werden.

Als Lösungsmittel (C) werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die über ein Dipolmoment > 0 verfügen. Besonders bevorzugte Lösungsmittel verfügen über ein Heteroatom mit freien Elektronenpaaren, die Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können. Besonders geeignete Lösungsmittel sind Alkohole, Ether und Ester, insbesondere Ether und Ester aus aliphatischen Carbonsäuren und aliphatischen Alkoholen und aliphatische Alkohole. Bevorzugt als Ether ist t-Butyl-methylether, bevorzugt als Ester sind Ethylacetat und Butylacetat, bevorzugt als Alkohole sind Methanol, Ethanol und Butanol. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden als Lösungsmittel (C) sekundäre oder tertiäre Alkohole wie z.B. t-Butanol eingesetzt.

Das Lösungsmittel (C) wird bevorzugt in Konzentrationen von 0,1-20 Vol.-% bezogen auf das Prepolymer (A) zugegeben.

Besonders bevorzugt wird es in Konzentrationen von 0,2-5 Vol.-% bezogen auf das Prepolymer (A) zugegeben.

Die Hauptketten der Prepolymere (A) können verzweigt oder
5 unverzweigt sein. Die mittleren Kettenlängen können beliebig
entsprechend der jeweils gewünschten Eigenschaften, wie
Viskosität der unvernetzten Mischung (M) und Härte des fertigen
Schaumes, angepaßt werden. Bei den Hauptketten kann es sich um
Organopolysiloxane, z.B. Dimethylorganopolysiloxane, um
10 Organosiloxan-Polyurethan-Copolymere oder auch um organische
Ketten, z.B. Polyalkane, Polyether, Polyester, Polycarbonate,
Polyurethane, Polyharnstoffe, Vinylacetatpolymere oder -
copolymere handeln. Selbstverständlich können auch beliebige
Mischungen oder Kombinationen aus Prepolymeren (A) mit
15 verschiedenen Hauptketten eingesetzt werden. Dabei hat der
Einsatz von Organopolysiloxanen oder Organosiloxan-Polyurethan-
Copolymeren, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren
Prepolymeren mit organischen Hauptketten den Vorteil, daß die
resultierenden Schäume über ein günstigeres Brandverhalten
20 verfügen.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung
besitzen die Prepolymere (A) einen Polyurethankern. Bei der
Herstellung dieser Prepolymere (A) mit Polyurethankern wird
25 vorzugsweise von den folgenden Edukten ausgegangen:

- Polyole (A1)
- Di- oder Polyisocyanate (A2)
- gegebenenfalls monomere Alkohole mit einer OH-Funktion (A3)
- 30 • Alkoxysilane (A4), die entweder über eine Isocyanatfunktion
oder über eine isocyanatreaktive Gruppe verfügen.

Als Polyole (A1) für die Herstellung der Prepolymere (A) mit
Polyurethankern können prinzipiell sämtliche polymeren,
35 oligomeren oder auch monomeren Alkohole mit zwei oder mehr OH-
Funktionen sowie deren Mischungen eingesetzt werden. Besonders
geeignete Polyole (A1) sind aromatische und/oder aliphatische

Polyesterpolyole und Polyetherpolyole, wie sie in der Literatur vielfach beschrieben sind. Die eingesetzten Polyether und/oder Polyester können dabei sowohl linear als auch verzweigt sein. Zudem können sie auch Substituenten wie z.B. Halogenatome besitzen. Auch hydroxyalkyl-funktionelle Phosphorsäureester/
5 Polyphosphorsäureester können als Polyole (A1) eingesetzt werden. Ebenso ist der Einsatz beliebiger Mischungen der verschiedenen Polyoltypen möglich.

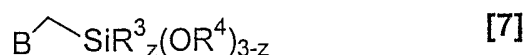
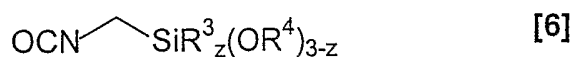
10 In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung bestehen die Polyole (A1) dabei ganz oder teilweise aus halogenierten Polyolen (A11). Besonders geeignete Polyole (A11) sind halogensubstituierte aromatische oder aliphatische Polyester oder halogensubstituierte Polyetherpolyole. Dabei werden
15 halogenierte Polyetherpolyole, die beispielsweise durch eine Umsetzung von chlorierten oder bromierten Di- oder Oligoolen mit Epichlorhydrin hergestellt werden können, bevorzugt. In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung wird als Komponente (A1) eine Mischung aus halogenierten
20 Polyetherpolyolen und nicht halogenierten Polyetherpolyolen eingesetzt.

Beispiele für gebräuchliche Diisocyanate (A2) sind Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), sowohl in Form von rohem oder
25 technischem MDI als auch in Form reiner 4,4' bzw. 2,4' Isomeren oder deren Mischungen, Tolylendiisocyanat (TDI) in Form seiner verschiedenen Regioisomere, Diisocyanatonaphthalin (NDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) oder auch von Hexamethylenendiisocyanat (HDI). Beispiele für Polyisocyanate
30 (A2) sind polymeres MDI (P-MDI), Triphenylmethantriisocyanat oder Biuret-triisocyanate. Die Di- und/oder Polyisocyanate (A2) können einzeln oder auch in Mischungen eingesetzt werden.

Die monomeren Alkohole mit einer Hydroxyfunktion (A3) dienen
35 zum Einbau der Kettenenden entsprechend der allgemeinen Formel [5] in die Prepolymere (A). Hier können prinzipiell sämtliche Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Arylalkyl-monoalkohole mit 2-50 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden,

wobei die Kohlenstoffketten der Alkohole beliebig durch nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome oder N-R⁷-Gruppen unterbrochen sein kann, und die Hauptkette von auch noch durch laterale Alkylgruppen mit 1-10 Kohlenstoffatomen oder Halogenatome substituiert sein kann. Bevorzugt werden jedoch Alkyl- oder Alkenyl-Alkohole mit 8-26 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Alkylalkohole mit 10-18 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Die Kohlenstoffketten dieser Alkohole können dabei linear oder verzweigt sein, sind bevorzugt aber unverzweigt. Es können reine Alkohole oder auch Mischungen verschiedener Alkohole eingesetzt werden.

Als Alkoxysilane (A4) für die Herstellung der Prepolymere (A) mit Polyurethankern können prinzipiell sämtliche Alkoxysilane eingesetzt werden, die entweder über eine Isocyanatfunktion oder über eine isocyanatreaktive Gruppe verfügen. Die Alkoxysilane dienen zum Einbau der Alkoxysilylterminierungen in die Prepolymere (A). Als Alkoxysilane werden dabei vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, werden ausgewählt werden aus Silanen der allgemeinen Formeln [6] und [7]

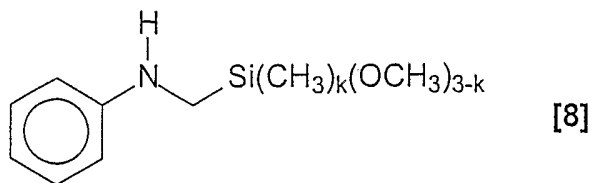


wobei

B eine OH-, SH- oder eine NHR⁵-Gruppe bedeutet und R³, R⁵ und z die bei der allgemeinen Formel [3] angegebenen Bedeutungen aufweisen.

Dabei können einzelne Silane (A4) sowie auch Mischungen verschiedener Silane (A4) eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Silanen (A4) der allgemeinen Formel [8],



in der
k die Werte 0 oder 1 bedeutet.

5

Dieses Silan lässt sich durch eine Reaktion aus Chlormethyl-
trimethoxysilan oder Chlormethyldimethoxymethylsilan mit
Anilin, d.h. aus sehr einfachen und preiswerten Edukten
problemlos in nur einem Reaktionsschritt herstellen. Beim
10 Einsatz dieses Silans werden Prepolymere (A) mit
Alkoxysilylterminierungen der allgemeinen Formel [4] erhalten.

Die Herstellung der Prepolymere (A) erfolgt durch ein einfaches
Zusammengeben der beschriebenen Komponenten, wobei
15 gegebenenfalls noch ein Katalysator zugegeben und/oder bei
erhöhter Temperatur gearbeitet werden kann. Dabei reagieren die
Isocyanatgruppen der Di- und/oder Polyisocyanate sowie - falls
vorhanden - die Isocyanatgruppen des Silans der allgemeinen
Formel [6] mit den OH- bzw. NH-Funktionen der zugegebenen
20 Polyole und der monomeren Alkohole sowie - falls vorhanden -
mit den OH- bzw. NH-Funktionen der Silane der allgemeinen
Formeln [7] und/oder [8]. Ob der relativ großen Exothermie
diese Reaktionen ist es dabei meist vorteilhaft, die einzelnen
Komponenten sukzessive zuzugeben, um die freiwerdende
25 Wärmemenge besser kontrollieren zu können. Die
Zugabereihenfolge und -geschwindigkeit der einzelnen
Komponenten kann dabei beliebig gestaltet werden. Auch können
die verschiedenen Rohstoffe sowohl einzeln als auch in
Mischungen vorgelegt bzw. zugegeben werden. Prinzipiell ist
30 auch eine kontinuierliche Prepolymerherstellung, z.B. in einem
Röhrenreaktor, vorstellbar.

Die Konzentrationen aller an sämtlichen Reaktionsschritten
beteiligter Isocyanatgruppen und aller isocyanatreaktiver

Gruppen sowie die Reaktionsbedingungen sind dabei so gewählt, daß im Laufe der Prepolymersynthese sämtliche Isocyanatgruppen abreagieren. Das fertige Prepolymer (A) ist somit isocyanatfrei. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Konzentrationsverhältnisse des weiteren sowie die Reaktionsbedingungen so gewählt, daß nahezu sämtliche Kettenenden (> 90 % der Kettenenden, besonders bevorzugt > 95 % der Kettenenden) der Prepolymere (A) entweder mit Alkoxysilylgruppen oder aber mit Resten der allgemeinen Formel [5] terminiert sind.

Bei einem besonders bevorzugten Herstellungsverfahren wird die Isocyanat-Komponente (A2) bestehend aus einem oder auch aus mehreren verschiedenen Di/Polyisocyanaten vorgelegt und mit einem Polyol (A1) bzw. einer Mischung aus mehreren Polyolen (A1) im Unterschluß versetzt. Diese beiden Komponenten reagieren bei Temperaturen über 60-80 °C oder in Gegenwart eines Katalysators zu einem isocyanatterminierten Prepolymer. Dieses wird anschließend mit einem oder mehreren Aminosilanen der allgemeinen Formeln [7] und/oder [8] versetzt, wobei die Konzentrationen so gewählt sind, daß sämtliche Isocyanatgruppen abreagieren. Es resultiert ein silanterminiertes Prepolymer. Eine Reinigung oder sonstige Aufarbeitung ist nicht erforderlich.

Ebenfalls bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung der schäumbaren Mischungen (M), bei dem die Prepolymersynthese vollständig oder zumindest teilweise in einem Druckbehälter, vorzugsweise in der Schaumdose durchgeführt wird. Dabei kann der Reaktionsmischung auch bereits das Treibmittel sowie sämtliche weiteren Additive zudosiert werden. Auf diese Art werden die - gegebenenfalls relativ hochviskosen - Prepolymere (A) in Gegenwart des Treibmittels erzeugt und es bildet sich direkt eine niederviskose Treibmittel-Prepolymer-Lösung bzw. - Mischung.

Die bei der Herstellung der Prepolymeren (A) auftretenden Reaktionen zwischen Isocyanatgruppen und isocyanatreaktiven

Gruppen können gegebenenfalls durch einen Katalysator beschleunigt werden. Bevorzugt werden dabei dieselben Katalysatoren eingesetzt, die unten auch als Härtungskatalysatoren (E) für den Montageschaum aufgeführt sind. Gegebenenfalls kann derselbe Katalysator bzw. dieselbe Kombination mehrerer Katalysatoren, welche die Prepolymerherstellung katalysiert, auch als Härtungskatalysator (E) für die Schaumhärtung eingesetzt werden. In diesem Fall ist der Härtungskatalysator (E) bereits in dem fertigen Prepolymer enthalten (A) und braucht bei der Compoundierung der schäumbaren Mischung (M) nicht mehr extra zugegeben werden.

Die schäumbaren Mischungen (M) können neben den Prepolymeren (A), den Treibmitteln (B) und den Lösungsmitteln (C) noch beliebige weitere (Pre-)Polymere enthalten. Diese können ebenfalls über reaktive Gruppen verfügen, über die sie bei der Schaumhärtung mit in das entstehende Netzwerk eingebaut werden. Sie können jedoch auch unreaktiv sein.

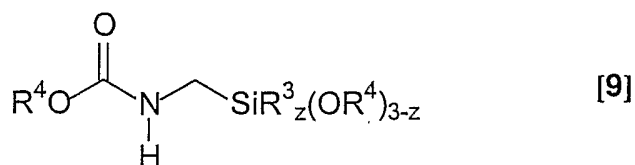
Neben den Prepolymeren (A) dem Treibmittel (B) sowie dem Lösungsmittel (C) können die Mischungen (M) auch noch einen niedermolekularen Reaktivverdünner (D) enthalten. Der Reaktivverdünner (D) wird den Mischungen (M) zugegeben, um so eine weitere Erniedrigung der Viskosität dieser Mischung zu erreichen. Dabei können, bezogen auf 100 Gewichtsteile Prepolymer (A), bis zu 100 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 40 Gewichtsteile eines niedermolekularen Reaktivverdünners (D) mit einer Viskosität von höchstens 5 Pas bei 20°C, der mindestens eine C₁- bis C₆-Alkoxysilylgruppe pro Molekül aufweist, in der Mischung (M) enthalten sein.

Als Reaktivverdünner (D) sind prinzipiell alle niedermolekularen Verbindungen mit einer Viskosität von vorzugsweise höchstens 5, insbesondere höchstens 2 Pas bei 20°C geeignet, die über reaktiven Alkoxysilylgruppen verfügen, über die sie während der Aushärtung des Schaumes mit in das entstehende dreidimensionale Netzwerk eingebaut werden können. Der Reaktivverdünner (D) dient vor allem zur Erniedrigung der

Viskosität von gegebenenfalls relativ hochviskosen
 Prepolymermischungen. Er kann bereits während der Synthese der
 Prepolymere (A) zugegeben werden und so auch das Auftreten von
 gegebenenfalls hochviskosen und damit nur noch schwer zu
 5 handhabenden Zwischenprodukten verhindern. Vorzugsweise verfügt
 der Reaktivverdünner (D) über eine hinreichend hohe (Gewichts-)
 Dichte an vernetzbaren Alkoxysilylgruppen, so daß er während
 der Härtung in das entstehende Netzwerk eingebaut werden kann,
 ohne die Netzwerkdichte zu erniedrigen.

10

Bevorzugte Reaktivverdünner (D) sind die preisgünstigen
 Alkyltrimethoxysilane, wie Methyltrimethoxysilan sowie Vinyl-
 oder Phenyltrimethoxysilan, und deren Teilhydrolysate. Ein
 weiterer bevorzugter Reaktivverdünner ist das Carbamatosilan
 15 der allgemeinen Formel [9]:



wobei R^3 , R^4 und z die bei der allgemeinen Formel [3]

20 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

Zur Erzielung einer schnellen Aushärtung des Schaumes bei
 Raumtemperatur kann gegebenenfalls ein Härtungskatalysator (E)
 zugesetzt werden. Wie bereits erwähnt kommen hier u.a. die zu
 25 diesem Zwecke üblicherweise verwendeten organischen
 Zinnverbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat,
 Dioctylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetylacetonat,
 Dibutylzinndiacetat oder Dibutylzinndioctoat etc., in Frage.
 Des weiteren können auch Titanate, z.B. Titan(IV)isopropylat,
 30 Eisen(III)-Verbindungen, z.B. Eisen(III)-acetylacetonat, oder
 auch Amine, z.B. Aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-
 aminopropyltrimethoxysilan, Triethylamin, Tributylamin, 1,4-
 Diazabicyclo[2,2,2]octan, N,N-Bis-(N,N-dimethyl-2-aminoethyl)-
 methylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylphenylamin,

N-Ethylmorpholinin etc., eingesetzt werden. Auch Säuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Phosphorsäure oder Benzoesäure können eingesetzt werden. Daneben können aber auch zahlreiche weitere organische und anorganische Schwermetallverbindungen sowie organische und anorganische Lewissäuren oder -basen eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Anwendung werden Katalysatoren (E) eingesetzt, mit denen sich Klebfreizeiten von < 3 min, besonders bevorzugt < 2 min erreichen lassen. Geeignete hochwirksame Katalysatoren (E) sind dabei vor allem starke Säuren wie Salzsäure, Toluensulfonsäure oder Benzoylchlorid sowie starke Basen wie z.B. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden Katalysatoren (E) eingesetzt, mit denen sich Klebfreizeiten zwischen 3 und 20 min, besonders bevorzugt zwischen 3 und 15 min, erreichen lassen. Für viele Anwendungen sind Klebfreizeiten in diesem mittleren Zeitfenster besonders günstig. Geeignete Katalysatoren (E) mit einer moderaten Reaktivität stellen beispielsweise partiell veresterte Phosphorsäurederivate wie z.B. Butylphosphat, Dibutylphosphat, Isopropylphosphat dar. Unter Klebfreizeit ist dabei diejenige Zeitspanne zu verstehen, die nach dem Ausbringen des Schaumes an die Luft vergeht, bis die Polymeroberfläche soweit gehärtet ist, daß nach einer Berührung dieser Oberfläche mit einem Laborspatel weder Polymermasse am Spatel haften bleibt, noch eine Fadenbildung auftritt (bei 23 °C, 50 % rh).

Zudem kann die Vernetzungsgeschwindigkeit auch durch die Kombination verschiedener Katalysatoren bzw. von Katalysatoren mit verschiedenen Cokatalysatoren weiter gesteigert bzw. genau auf den jeweiligen Bedarf hin abgestimmt werden.

Die Mischungen (M) können des weiteren die üblichen Zusätze, wie beispielsweise Schaumstabilisatoren und Zellregulanten, Flammenschutzmittel, Thixotropiermittel und/oder Weichmacher enthalten. Als Schaumstabilisatoren können vor allem die handelsüblichen durch Polyetherseitenketten modifizierten

Siliconoligomeren eingesetzt werden. Als Flammschutzmittel eignen sich u.a. die bekannten phosphorhaltigen Verbindungen, vor allem Phosphate und Phosphonate, halogenierte und halogenfreie Phosphorsäureester sowie auch halogenierte Polyester und Polyole oder Chlorparaffine.

Die Mischungen (M) können direkt als einkomponentige Sprayschäume eingesetzt werden. Die schäumbaren Mischungen (M) werden vorzugsweise in Druckbehältern, wie Druckdosen, aufbewahrt.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

Soweit nicht anders angegeben, sind in den folgenden Beispielen alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

Zur Erläuterung einiger Beispiele dient Fig. 1, in der die Modellfuge abgebildet ist, welche aus 2 Holzplatten (1) der Dimensionen 1x15x15 cm und 2 Kunststoffbalken (2) der Dimensionen 2x2x17 cm besteht.

Beispiel 1:

Herstellung von N-Phenylaminomethyl-methyldimethoxysilan:

2095 g (22,5 mol) Anilin werden in einem Laborreaktor komplett vorgelegt und anschließend mit Stickstoff inertisiert. Man heizt auf eine Temperatur von 115 °C auf und tropft 1159 g (7,5 mol) Chlormethyl-methyldimethoxysilan über 1.5 h zu und rührt für weitere 30 Minuten bei 125 - 130 °C nach. Nach einer Zugabe von ca. 600 g des Silans fällt vermehrt Anilinhydrochlorid als Salz aus, jedoch bleibt die Suspension bis zum Dosierende gut rührbar.

Das überschüssig eingesetzte Anilin wird bei gutem Vakuum (62 °C bei 7 mbar) entfernt. Anschließend gibt man bei Raumtemperatur 1400 ml n-Heptan zu und rührt die Suspension für 30 min bei 10 °C um Anilinhydrochlorid vollständig zu kristallisieren. Dieses wird anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittel n-Heptan wird im Teilvakuum bei 60 - 70 °C entfernt. Der Rückstand wird destillativ gereinigt (89-91°C bei 0,16 mbar)

Es wird eine Ausbeute von 1210 g, d.h. 76,5% der Theorie, erreicht bei einer Produktreinheit von ca. 94,5 %. Das Produkt enthält etwa 3,5 % N,N-bis-[methyldimethoxysilyl-methyl]-phenylamin als Verunreinigung.

Beispiel 2:

15 Herstellung von Prepolymeren (A):

In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und Heizmöglichkeiten werden 232,2 g (1,333 mol) Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) vorgelegt und auf ca. 50 °C erwärmt. Dann wird eine Mischung aus 264 g (0,621 mol) eines Polypropylenglycols mit einer mittleren Molmasse von 425 g/mol und 44 g (0,181 mmol) 1-Cetylalkohol und 0,5 g 2,2-Dimorpholinodiethylether zugegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung sollte dabei nicht auf über 80 °C ansteigen. Das Polypropylenglycol war zuvor durch 1-stündiges Erwärmen auf 100 C im Ölpumpenvakuum entwässert worden. Nach Beendigung der Zugabe wird für 15 min bei 80 °C gerührt.

Anschließend kühlt man auf etwa 50 °C ab und gibt 44 ml Vinyltrimethoxysilan als Reaktivverdünner hinzu. Danach tropft man 273,2 g (1,292 mol) N-Phenylaminomethyl-methyldimethoxysilan (hergestellt nach Beispiel. 1) hinzu und rührt anschließend für 60 min bei 80 °C. In der resultierenden Prepolymermischung lassen sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen. Man erhält eine klare, durchsichtige Prepolymermischung, die bei 50 °C eine Viskosität von 8,2 Pas aufweist. Sie läßt sich problemlos gießen und weiterverarbeiten.

Beispiel 3:**Herstellung von Prepolymeren (A):**

In einem 250 ml Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und Heizmöglichkeiten werden 26,6 g (153,0 mmol) Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) vorgelegt und auf ca. 50 °C erwärmt. Dann wird eine Mischung aus 30 g (70,6 mmol) eines Polypropylenglycols mit einer mittleren Molmasse von 425 g/mol und eine Mischung aus jeweils 1,67 g 1-Dodecanol (8,94 mmol), 1-Tetradecanol (7,77 mmol) und 1-Cetylalkohol (6,87 mmol) zugegeben. (Der Vorteil beim Einsatz einer derartigen Mischung verschiedener langkettiger Alkylalkohole liegt in der Schmelzpunktniedrigung. Diese führt dazu, daß die Mischung aus Polypropylenglycol und den verschiedenen Alkoholen bis ca. 10 °C flüssig bleibt, ohne daß die Alkohole als Feststoff auskristallisieren. Ein derartiger Effekt kann vor allem bei einer Übertragung der Reaktion in einen technischen Maßstab von Vorteil sein.) Die Temperatur der Reaktionsmischung sollte dabei nicht auf über 80 °C ansteigen. Das Polypropylenglycol war zuvor durch 1-stündiges Erwärmen auf 100 C im Ölpumpenvakuum entwässert worden. Nach Beendigung der Zugabe wird für 15 min bei 80 °C gerührt.

Anschließend kühlt man auf etwa 50 °C ab und gibt 5 ml Vinyltrimethoxysilan als Reaktivverdünner hinzu. Danach tropft man 31,0 g (146,9 mmol) *N*-Phenylaminomethyl-methyldimethoxysilan (hergestellt nach Bsp. 1) hinzu und rührt anschließend für 60 min bei 80 °C. In der resultierenden Prepolymermischung lassen sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen. Man erhält eine klare, durchsichtige Prepolymermischung, die bei 50 °C eine Viskosität von 8,7 Pas aufweist. Sie läßt sich problemlos gießen und weiterverarbeiten.

Beispiel 4:**Herstellung von Prepolymeren (A)**

In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und Heizmöglichkeiten werden 400,0 g (2,297 mol) Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) vorgelegt und auf ca. 80 °C erwärmt. Dann wird die Heizung entfernt und eine Mischung aus 322,14 g

(1,378 mol) IXOL M 125[®] (bromiertes Polyol der Fa. Solvay) mit einer Äquivalentmasse von 233,75 g/mol, 146,4 g (0,345 mol) eines Polypropylenglycols mit einer mittleren Molmasse von 425 g/mol und 19,89 g (0,077 mol) eines Glycerinpropoxylates
5 mit einer mittleren Molmasse von 260 g/mol so zugegeben, daß die Temperatur dabei nicht auf über 90°C steigt. Danach werden 80 ml Vinyltrimethoxysilan als Reaktivverdünner zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird für 30 min bei 70-80 °C gerührt.

10 Anschließend tropft man 485,36 g (2,297 mol) *N*-Phenylamino-methyl-methyldimethoxysilan (hergestellt nach Bsp. 1) hinzu und rührt anschließend für 120 min bei 70 °C. In der resultierenden Prepolymermischung lassen sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen. Man erhält eine klare,
15 durchsichtige Prepolymermischung, die bei 50 °C eine Viskosität von 9,4 Pas aufweist. Sie läßt sich problemlos gießen und weiterverarbeiten.

Beispiel 5:

20 **Herstellung einer schäumbaren Mischung (erfindungsgemäß)**
50 g der Prepolymermischung aus Beispiel 2 werden in ein Druckglas mit Ventil gefüllt und mit 1,5 g Schaumstabilisator B8443[®] (Fa. Goldschmidt), 0,5 g Isopropylphosphat als Katalysator sowie 0,5 ml Ethylacetat versetzt. Anschließend wird diese
25 Mischung mit 1 ml Dimethylether und 18 ml eines Propan-Butan-Gemisches (mit einem Propan/Butan-Verhältnis von 2:1) beaufschlagt. Von diesen 18 ml Propan/Butan sind ca. 10 ml im Prepolymer löslich. Diese Lösung bildet mit den verbleibenden 8 ml Propan/Butan ein 2-Phasengemisch. Aus diesem Gemisch lassen
30 sich durch einfaches Schütteln Emulsionen erhalten, welche sich problemlos verschäumen lassen und über mehrere Tage stabil bleiben. Auch nach einer Entmischung dieser Emulsion läßt sich das 2-Phasengemisch durch erneutes einfaches Schütteln ebenso problemlos reemulgieren. Das Schütteln kann dabei locker ohne
35 unüblichen Kraftaufwand durchgeführt werden, ca. 15-20 Hübe sind für eine hervorragende Emulgierung ausreichend.

Beispiel 6:**Herstellung einer schäumbaren Mischung (erfindungsgemäß):**

50 g der Prepolymermischung aus Beispiel 3 werden in ein Druckglas mit Ventil gefüllt und mit 1,5 g Schaumstabilisator B8443[®] (Fa. Goldschmidt), 0,1 g Benzoylchlorid als Katalysator sowie 1,0 ml Ethylacetat versetzt. Anschließend wird diese Mischung mit 1 ml Dimethylether und 18 ml eines Propan-Butan-Gemisches (mit einem Propan/Butan-Verhältnis von 2:1) beaufschlagt. Von diesen 18 ml Propan/Butan sind ca. 10 ml im Prepolymer löslich. Diese Lösung bildet mit den verbleibenden 8 ml Propan/Butan ein 2-Phasengemisch. Aus diesem Gemisch lassen sich durch einfaches Schütteln Emulsionen erhalten, welche sich problemlos verschäumen lassen und über mehrere Tage stabil bleiben. Auch nach einer Entmischung dieser Emulsion läßt sich das 2-Phasengemisch durch erneutes einfaches Schütteln ebenso problemlos reemulgieren. Das Schütteln kann dabei locker ohne unüblichen Kraftaufwand durchgeführt werden, ca. 15-20 Hübe sind für eine hervorragende Emulgierung ausreichend.

20 Beispiel 7:**Herstellung einer schäumbaren Mischung (erfindungsgemäß):**

50 g der Prepolymermischung aus Beispiel 2 werden in ein Druckglas mit Ventil gefüllt und mit 1,5 g Schaumstabilisator B8443[®] (Fa. Goldschmidt), 0,5 g n-Butylphosphat als Katalysator sowie 0,5 g t-Butyl-methylether versetzt. Anschließend wird diese Mischung mit 1 ml Dimethylether und 18 ml eines Propan-Butan-Gemisches (mit einem Propan/Butan-Verhältnis von 2:1) beaufschlagt. Von diesen 18 ml Propan/Butan sind ca. 9,5 ml im Prepolymer löslich. Diese Lösung bildet mit den verbleibenden 8,5 ml Propan/Butan ein 2-Phasengemisch. Aus diesem Gemisch lassen sich durch einfaches Schütteln Emulsionen erhalten, welche sich problemlos verschäumen lassen und über mehrere Tage stabil bleiben. Auch nach einer Entmischung dieser Emulsion läßt sich das 2-Phasengemisch durch erneutes einfaches Schütteln ebenso problemlos reemulgieren. Das Schütteln kann dabei locker ohne unüblichen Kraftaufwand durchgeführt werden,

ca. 15-20 Hübe sind für eine hervorragende Emulgierung ausreichend.

Beispiel 8:

- 5 **Herstellung einer schäumbaren Mischung (erfindungsgemäß):**
50 g der Prepolymermischung aus Beispiel 2 werden in ein Druckglas mit Ventil gefüllt und mit 1,5 g Schaumstabilisator B8443^o (Fa. Goldschmidt), 0,1 ml konz. Salzsäure als Katalysator sowie 1,0 g *n*-Heptan versetzt. Anschließend wird diese Mischung
10 mit 18 ml eines Propan-Butan-Gemisches (mit einem Propan/Butan-Verhältnis von 2:1) beaufschlagt. Von diesen 18 ml Propan/Butan sind ca. 9 ml im Prepolymer löslich. Diese Lösung bildet mit den verbleibenden 9 ml Propan/Butan ein 2-Phasengemisch. Aus diesem Gemisch lassen sich problemlos durch einfaches
15 Schütteln Emulsionen erhalten, welche sich problemlos verschäumen lassen und über mehrere Tage stabil bleiben. Auch nach einer Entmischung dieser Emulsion läßt sich das 2-Phasengemisch durch erneutes einfaches Schütteln ebenso problemlos reemulgieren. Das Schütteln kann dabei locker ohne
20 unüblichen Kraftaufwand durchgeführt werden, ca. 15-20 Hübe sind für eine hervorragende Emulgierung ausreichend.

Beispiel 9:

- Herstellung einer schäumbaren Mischung (erfindungsgemäß):**
25 50 g der Prepolymermischung aus Beispiel 4 werden in ein Druckglas mit Ventil gefüllt und mit 1,2 g Schaumstabilisator B8443^o (Fa. Goldschmidt), 0,3 ml Butylphosphat als Katalysator und 1 ml *t*-Butanol versetzt. Anschließend wird diese Mischung mit 7 ml 1,1,1,2-Tetrafluorethan und 6 ml eines Propan-Butan-
30 Gemisches (mit einem Propan/Butan-Verhältnis von 2:1) befüllt. Es wird eine klare Lösung erhalten.

Beispiel 10:

- Herstellung einer schäumbaren Mischung (nicht erfindungsgemäß):**
35 50 g der Prepolymermischung aus Beispiel 2 werden in ein Druckglas mit Ventil gefüllt und mit 1,5 g Schaumstabilisator

B8443^o (Fa. Goldschmidt) und 0,5 ml Isopropylphosphat als Katalysator versetzt. Anschließend wird diese Mischung mit 1 ml Dimethylether und 18 ml eines Propan-Butan-Gemisches (mit einem Propan/Butan-Verhältnis von 2:1) beaufschlagt. Von diesen 18 ml Propan/Butan sind ca. 9 ml im Prepolymer löslich. Diese Lösung bildet mit den verbleibenden 9 ml Propan/Butan ein 2-Phasengemisch. Aus diesem Gemisch lassen sich durch Schütteln Emulsionen erhalten, welche sich verschäumen lassen und über mehrere Tage stabil bleiben. Auch nach einer Entmischung dieser Emulsion läßt sich das 2-Phasengemisch durch erneutes einfaches Schütteln ebenso problemlos reemulgieren. Das Schütteln kann dabei locker ohne unüblichen Kraftaufwand durchgeführt werden, allerdings sind ca. 30-35 Hübe sind für eine gute Emulgierung erforderlich.

15

Beispiel 11:**Herstellung einer schäumbaren Mischung (nicht erfindungsgemäß):**

50 g der Prepolymermischung aus Beispiel 2 werden in ein Druckglas Ventil gefüllt und mit 1,5 g Schaumstabilisator B8443^o (Fa. Goldschmidt) und 0,5 ml Butylphosphat als Katalysator versetzt. Anschließend wird diese Mischung mit 18 ml eines Propan-Butan-Gemisches (mit einem Propan/Butan-Verhältnis von 2:1) beaufschlagt. Von diesen 18 ml Propan/Butan sind ca. 9 ml im Prepolymer löslich. Diese Lösung bildet mit den verbleibenden 9 ml Propan/Butan ein 2-Phasengemisch. Aus diesem Gemisch lassen sich durch starkes Schütteln Emulsionen erhalten, welche sich verschäumen lassen und über mehrere Tage stabil bleiben. Auch nach einer Entmischung dieser Emulsion läßt sich das 2-Phasengemisch durch erneutes Schütteln reemulgieren. Dabei sind ca. 30-40 kräftige Hübe für eine gute Emulgierung erforderlich.

Beispiel 12:**Herstellung einer schäumbaren Mischung (nicht erfindungsgemäß):**

50 g der Prepolymermischung aus Beispiel 2 werden in ein Druckglas mit Ventil gefüllt und mit 1,5 g Schaumstabilisator B8443^o (Fa. Goldschmidt) und 0,1 ml Benzoylchlorid als

Katalysator versetzt. Anschließend wird diese Mischung mit 2 ml Dimethylether und 18 ml eines Propan-Butan-Gemisches (mit einem Propan/Butan-Verhältnis von 2:1) beaufschlagt. Von diesen 18 ml Propan/Butan sind ca. 9 ml im Prepolymer löslich. Diese Lösung bildet mit den verbleibenden 9 ml Propan/Butan ein 2-Phasengemisch. Aus diesem Gemisch lassen sich durch einfaches Schütteln Emulsionen erhalten, welche sich problemlos verschäumen lassen und über mehrere Tage stabil bleiben. Auch nach einer Entmischung dieser Emulsion läßt sich das 2-Phasengemisch durch erneutes einfaches Schütteln ebenso problemlos reemulgieren. Das Schütteln kann dabei locker ohne unüblichen Kraftaufwand durchgeführt werden, ca. 15-20 Hübe sind für eine hervorragende Emulgierung ausreichend.

15 **Beispiel 13:**

Herstellung einer schäumbaren Mischung (nicht erfindungsgemäß):

50 g der Prepolymermischung aus Beispiel 2 werden in ein Druckglas mit Ventil gefüllt und mit 1,5 g Schaumstabilisator B8443[®] (Fa. Goldschmidt) und 0,1 ml Benzoylchlorid als Katalysator versetzt. Anschließend wird diese Mischung mit 9 ml 1,1,1,2-Tetrafluorethan und 9 ml eines Propan-Butan-Gemisches (mit einem Propan/Butan-Verhältnis von 2:1) beaufschlagt. Es wird eine klare Lösung erhalten.

25 **Beispiel 14**

Herstellung einer schäumbaren Mischung (nicht erfindungsgemäß):

50 g der Prepolymermischung aus Beispiel 4 werden in ein Druckglas mit Ventil gefüllt und mit 1,2 g Schaumstabilisator B8443[®] (Fa. Goldschmidt) und 0,3 ml Butylphosphat als Katalysator versetzt. Anschließend wird diese Mischung mit 7 ml 1,1,1,2-Tetrafluorethan und 6 ml eines Propan-Butan-Gemisches (mit einem Propan/Butan-Verhältnis von 2:1) befüllt. Es wird eine klare Lösung erhalten.

35 **Beispiel 15:**

Durchführung von Schäumversuchen

Beim Ausbringen der schäumbaren Mischung aus den Beispielen 5-14 werden ausnahmslos standfeste Schäume erhalten. Dabei wird vor der Verschäumung auf das Ventil des Druckbehälters ein Plastikröhrchen (Länge ca. 20 cm, Durchmesser ca. 6 mm) aufgeschraubt, durch das der Schaum auch in engen Fugen ortsgenau und bequem ausgebracht werden kann. Dieses Verfahren wird auch bei herkömmlichen PU-Schäumen standardmäßig angewendet. Sämtliche Verschäumungen wurden bei Raumtemperatur (ca. 23 °C) durchgeführt.

Die Klebfreizeiten hängen ausschließlich von den in den jeweiligen Beispielen eingesetzten Katalysatoren ab - sie sind in Tabelle 1 angegeben. Unter Klebfreizeit ist dabei diejenige Zeitspanne zu verstehen, die nach dem Ausbringen des Polymers an die Luft vergeht, bis die Polymeroberfläche soweit gehärtet ist, daß nach einer Berührung dieser Oberfläche mit einem Laborspatel weder Polymermasse am Spatel haften bleibt, noch eine Fadenbildung auftritt (bei 23 °C, ca. 50 % rh).

Nach spätestens 6 h waren sämtliche Schäume schnittfest (bei Schaumdicken von ca. 5 cm). Die ausgehärteten Schäume zeichnen sich ausnahmslos durch eine hohe Härte aus und sind nicht spröde. Werden die Schäume nicht in einer Fuge verschäumt, so zeigen alle Schäume eine sehr gute Porenstruktur.

Die Schaumstrukturen bei einer Verschäumung in der Modellfuge nach Fig.1 sind in Tabelle 1 angegeben. Dabei bedeutet die Bewertung "rißfrei", daß Schäume mit einer ausgezeichneten Porenstruktur erhalten wurden, die keinerlei Risse aufweisen.

Die Bewertung "Kleine Risse" beschreibt Schäume, die Risse aufweisen, welche insgesamt weniger als 20 % des gesamten Fugenvolumens einnehmen. Mit der Bewertung "große Risse" werden Schäume beschrieben, die Risse aufweisen, welche mehr als 20 % des gesamten Fugenvolumens einnehmen.

Ebenfalls in Tabelle 1 angegeben ist das Schäumverhalten. Als Maß dienen dabei konventionelle PU-Sprayschäume, mit denen sich auch große Volumina in relativ kurzer Zeit ausschäumen lassen.

So ist eine Ausschäumung der Modellfuge nach Fig.1 mit konventionellen PU-Sprayschäumen innerhalb von 3 s problemlos möglich. Daher wird ein Schaum, mit dem sich eine Modellfuge nach Fig.1 ebenfalls in maximal 3 s ausschäumen läßt, in Tabelle 1 diesbezüglich als "gut" bezeichnet. Wird - ob einer höheren Viskosität der schäumbaren Mischung während des Schäumvorganges - für ein vollständiges Verschäumen der Modellfuge nach Fig.1 ein Zeitraum von 5-10 s benötigt, so wird dieses Schäumverhalten in Tabelle 1 mit "mäßig" bezeichnet. Mit der Bewertung "schlecht" werden Schäume bezeichnet, die so zäh sind, daß für eine vollständige Verschäumung der Modellfuge nach Fig.1 über 10 s benötigt werden.

Tabelle 1:

	Klebfreizeit	Farbe	Schaumstruktur	Schäumverhalten
Beispiel 5 erfindungsgemäß	5-8 min	weiß	Rißfrei	gut
Beispiel 6 erfindungsgemäß	1-2 min	weiß	Rißfrei	gut
Beispiel 7 erfindungsgemäß	8-10 min	weiß	Rißfrei	gut
Beispiel 8 erfindungsgemäß	1-2 min	weiß	Rißfrei	gut
Beispiel 9 erfindungsgemäß	4-6 min	leicht gelblich	Rißfrei	gut
Beispiel 10 nicht erfindungsgemäß	5-8 min	weiß	Rißfrei	mäßig
Beispiel 11 nicht erfindungsgemäß	8-10 min	weiß	Rißfrei	schlecht
Beispiel 12 nicht erfindungsgemäß	1-2 min	weiß	kleine Risse	gut
Beispiel 13 nicht erfindungsgemäß	1-2 min	weiß	große Risse	gut
Beispiel 14 nicht erfindungsgemäß	4-6 min	leicht gelblich	Rißfrei	schlecht

Patentansprüche:

1. Schäumbare Mischungen (M), enthaltend

(A) isocyanatfreie, alkoxyasilanterminierte Prepolymere (A)

5 welche über Silanterminierungen der allgemeinen Formel [2],



verfügen, in der

10 R^3 einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,

R^4 einen Alkylrest mit 1-2 Kohlenstoffatomen oder einen ω -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen und z die Werte 0 oder 1 bedeuten,

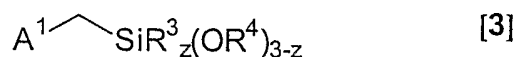
15 (B) Treibmittel und

(C) Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von mindestens 30 °C.

2. Mischungen (M) nach Anspruch (1), bei denen die

alkoxyasilanterminierte Prepolymere (A) über

20 Silanterminierungen der allgemeinen Formel [3],



verfügen, wobei

25 A^1 ein Sauerstoffatom, eine N- R^5 -Gruppe oder ein Schwefelatom,

R^5 ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen oder eine $-\text{CH}_2-\text{SiR}^3_z(\text{OR}^4)_{3-z}$ -Gruppe bedeuten, und

R^3 , R^4 und z die in Anspruch (1) angegebenen Bedeutungen

30 aufweisen.

3. Mischungen nach Anspruch 1 oder 2, welche isocyanatfrei sind.

4. Mischungen (M) nach Anspruch 1 bis 3 ,bei denen das Treibmittel (B) ausgewählt wird aus Kohlenwasserstoffen mit 1-4 Kohlenstoffatomen und Dimethylether.
- 5 5. Mischungen nach Anspruch 1 bis 4, bei denen das Lösungsmittel (C) einen Siedepunkt von 40-200 °C aufweist.
6. Mischungen nach Anspruch 1 bis 5, bei denen das Lösungsmittel (C) ausgewählt wird aus Ethern, Estern und
10 Alkoholen.
7. Mischungen nach Anspruch 1 bis 6, bei denen das Lösungsmittel (C) in Konzentrationen von 0,1-20 Vol.-% bezogen auf das Prepolymer (A) zugegeben wird.
15
8. Mischungen nach Anspruch 1 bis 7, bei denen die Prepolymere (A) einen Polyurethankern aufweisen und erhältlich sind durch Umsetzung von Polyolen (A1) mit Di- oder Polyisocyanaten (A2) und Alkoxysilanen (A4), welche
20 entweder über eine Isocyanatfunktion oder über eine isocyanatreaktive Gruppe verfügen.
9. Mischungen nach Anspruch 8, bei denen die Polyole (A1) ganz oder teilweise aus halogenierten Polyolen (A11) bestehen.
25
10. Mischungen nach Anspruch 1 bis 9, die als Katalysatoren (E) partiell veresterte Phosphorsäurederivate enthalten.
11. Druckbehälter, enthaltend die schäumbaren Mischungen (M)
30 gemäß Anspruch 1 bis 10.

1/1

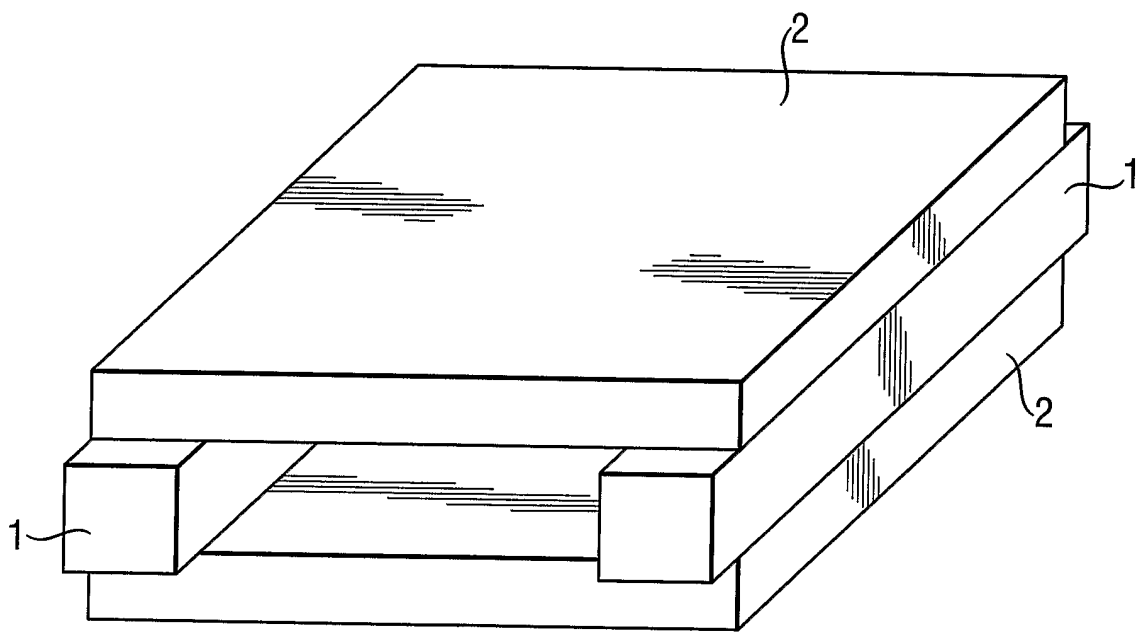


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/005156

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
IPC 7 C08J9/14 C08G18/10 C08G18/71				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08J C08G				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	WO 02/066532 A (SCHINDLER WOLFRAM ; BAUER ANDREAS (DE); PACHALY BERND (DE); STANJEK VO) 29 August 2002 (2002-08-29) cited in the application page 8, line 12 - page 8, line 18; claims 1-13; example 3	1-5,7,8,11		
A	US 3 895 043 A (GOLITZ DECEASED HANS DIETRICH ET AL) 15 July 1975 (1975-07-15) claims; examples	1-11		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents : <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family </td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report		
16 July 2004		28/07/2004		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kolitz, R		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/005156

Patent document cited in search report	A	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 02066532	A	29-08-2002	DE	10108038 C1	17-01-2002
			DE	10108039 C1	21-11-2002
			DE	10140132 A1	27-02-2003
			WO	02068491 A1	06-09-2002
			WO	02066532 A1	29-08-2002
			EP	1368398 A1	10-12-2003
			EP	1363960 A1	26-11-2003
			US	2004072921 A1	15-04-2004
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					
US 3895043	A	15-07-1975	DE	2155258 A1	10-05-1973
			BE	790976 A1	07-05-1973
			ES	408251 A1	16-11-1975
			FR	2158561 A1	15-06-1973
			GB	1382090 A	29-01-1975
			IT	975628 B	10-08-1974
			JP	48055292 A	03-08-1973
			NL	7214916 A	08-05-1973
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/005156

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08J9/14 C08G18/10 C08G18/71

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08J C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/066532 A (SCHINDLER WOLFRAM ; BAUER ANDREAS (DE); PACHALY BERND (DE); STANJEK VO) 29. August 2002 (2002-08-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 8, Zeile 12 - Seite 8, Zeile 18; Ansprüche 1-13; Beispiel 3	1-5,7,8, 11
A	US 3 895 043 A (GOLITZ DECEASED HANS DIETRICH ET AL) 15. Juli 1975 (1975-07-15) Ansprüche; Beispiele	1-11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Juli 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/07/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kolitz, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005156

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02066532	A	29-08-2002	DE 10108038 C1	17-01-2002
			DE 10108039 C1	21-11-2002
			DE 10140132 A1	27-02-2003
			WO 02068491 A1	06-09-2002
			WO 02066532 A1	29-08-2002
			EP 1368398 A1	10-12-2003
			EP 1363960 A1	26-11-2003
			US 2004072921 A1	15-04-2004
<hr/>				
US 3895043	A	15-07-1975	DE 2155258 A1	10-05-1973
			BE 790976 A1	07-05-1973
			ES 408251 A1	16-11-1975
			FR 2158561 A1	15-06-1973
			GB 1382090 A	29-01-1975
			IT 975628 B	10-08-1974
			JP 48055292 A	03-08-1973
			NL 7214916 A	08-05-1973
<hr/>				